ChinaXiv合作期刊

准东煤热解过程中钠的迁移规律研究

王文慧，贾宝玉，姚洪，李显

（华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室，湖北 430074）

摘　要： 新疆准东煤中钠含量较高，在热转化利用过程中会造成设备的腐蚀、积灰和结渣等问题。本文通过煤的逐级萃取和热解实验，考察了准东煤热解过程中钠的迁移转化规律。初步实验结果表明准东煤中的钠以水溶钠为主，约占 60-70%。热解过程中钠的形态发生转变，温度低于 700℃时钠主要是以有机钠的形式释放，温度升高，原煤和水洗煤中可溶钠向不溶钠转化。

关键词： 准东煤；热解；钠的形态变化

中图分类号： TQ53　　　　**文献标识码：** A

An Investigation of Sodium Transformation in Zhundong coal During Pyrolysis

Wang Wenhui，Jia Baoyu，Yao Hong，Li Xian

（State Key Laboratory of Coal Combustion,

Huazhong University of Science and Technology, Hubei 430074 ,China）

Abstract: There is a high sodium content in Zhundong coal, which result in equipment corrosion, fouling and slagging during coal combustion and gasification. We use sequential extraction and pyrolysis experiment to investigate the transformation of sodium in Zhundong coal during pyrolysis. Preliminary experimental results show that 60-70 percent of the sodium in Zhundong coal exists in the form of water soluble sodium. The existing forms of sodium in coal changed after pyrolysis, the release of sodium in the temperature lower than 700℃ are organic sodium , soluble sodium in raw coal and water washed coal would transform to insoluble sodium as the temperature rise.

Key words: Zhundong coal; Pyrolysis; Transformation of sodium

0 前言

我国是低阶煤资源丰富的国家，低阶煤储量约占煤炭总保有储量的 46%[1]，新疆准东煤田作为我国目前最大的整装煤田，其煤质具有低变质程度、低灰、高碱金属含量等特点。但准东煤中钠含量高，在燃烧过程中释放的钠与热煤气中的 SO_2 等气态硫化物发生反应，生成硫酸盐冷凝在锅炉管壁上，造成管路的积灰和腐蚀等问题[2]，目前掺烧准东煤的电厂都出现了不同程度的结渣与沾污等问题。热解作为煤燃烧的第一阶段，研究热解过程中不同形态钠的迁移规律，进而定向控制钠在热解及其后续阶段的释放具有重要意义，也为准东煤的利用提供基础数据。

国内外学者对煤中钠的赋存形态和煤利用过程中钠的迁移转化做了大量的研究。煤中钠主要以有机态和无机态两种形式存在[3]，目前普遍采用逐级萃取的方法分离煤中不同形态的钠，SPIRO 等[4]用水萃取出了煤中以水合离子及氯化物晶体等形式存在的无机钠。BENSON 等[5]以稀盐酸作为萃取液萃取出大部分有机和无机钠，剩余钠主要是以硅铝酸盐等形式存在的不溶钠。卫小芳等[6]研究表明，在 500-550℃的热解温度下，煤中的羧酸钠大部分分解，钠以原子的形式挥发出来。Schafer[7]认为低温下有机钠分解产生易挥发的轻羧基化合物，钠主要是以轻羧基化合物的形式释放出来。

基金项目：国家自然科学基金青年基金项目（21306059）；华中科技大学自主创新研究基金（2013TS077）

chinaXiv:201711.00633v1

chinaXiv:201711.00633v1

Sathe 等[8]认为低温下钠以羧酸钠的形式释放，温度进一步升高，钠主要以钠原子和有机钠的形式释放。Quyn[9]等人的研究结果显示热解过程中氯化钠不是以分子整体的形式释放出来，他的研究结果也表明煤热解过程中钠的存在形态可能发生变化。

前人对煤热解过程中钠的释放规律做了大量的研究，但是对热解过程中钠的形态变化并没有进行深入的探讨。本文采用逐级萃取的方法考察煤热解过程中不同形态钠的迁移转化规律。

1 实验

1.1 原料制备

实验选用准东高钠煤，经研磨筛选后选取粒径为 150~300 μm 煤进行实验。煤样的元素分析，工业分析及灰成分分析见表 1。

表 1 煤样的元素、工业分析和灰成分分析

Table1 Proximate，ultimate and ash analysis of Zhundong coal

元素分析 wt%/daf					工业分析 wt%/ad			
N	C	H	S	O^a	M	V	A	FC
0.74	78.13	3.62	0.69	16.82	9.35	36.98	3.36	50.31

样品	灰成分分析 (wt.%/db)										
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Cl
准东煤	4.12	4.93	6.10	2.82	0.71	33.16	0.15	44.86	0.43	1.41	1.29

a：差减得到

1.2 实验过程

1.2.1 逐级萃取实验

采用逐级萃取的方法对煤样进行处理。取 5g 煤以固液比 1:50 的比例用 Milli-Q 去离子水在 30℃条件下洗涤 24h 后过滤烘干，制得水洗煤。用 ICP-OES 测定水洗滤液中的钠，将这部分钠定义为水溶钠。取干燥后的水洗煤以 1:50 的比例用 0.1 mol/L 的盐酸重复上述操作，定义酸洗后的煤为酸洗煤，酸洗滤液中的钠为酸溶钠。最后对酸洗煤进行微波消解并测定消解液中的钠含量，将这部分钠定义为不溶钠。表 2 为原煤逐级提取的实验结果。

表 2 原煤及洗选后煤样中的钠含量

Table2 Sodium content of raw coal and the treated coal

煤样	钠含量			
	水溶态	酸溶态	不溶态	总和
$\mu g \cdot g^{-1} \cdot coal$	1676	718	138	2532
%	66.2	28.3	5.5	100

1.2.2 煤热解实验

煤热解实验在固定床反应装置上进行，实验装置如图 1[10]。热解采用前端设计有水冷段（20℃恒温）的石英反应器，出口端接冷凝装置，用液氮对产物进行冷凝收集，氮气作为载气，反应器温度为 500~900℃。

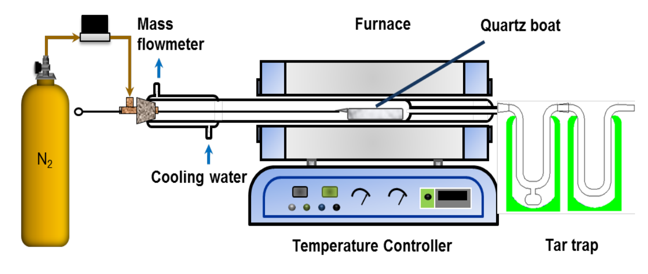


图 1 固定床实验装置

Fig. 1 Diagram of the fixed bed reactor

1.2.3 煤焦中不同形态钠含量的测定

对煤焦采用同样的逐级萃取的方法，取 0.5g 烘干的煤焦置于烧杯中，加 200ml 去离子水 30℃条件下洗涤 2 h 过滤，用 ICP-OES 测定滤液中的水溶钠含量，水洗煤焦干燥后加入 200ml 0.1mol/L 的盐酸洗涤过滤，测定滤液中酸溶钠的含量，煤焦微波消解，测量消解液中总钠含量。

2 结果与讨论

准东煤的逐级萃取实验结果表明,准东煤中水溶钠：主要为水可溶的无机钠，占总钠含量的 66%，酸溶钠：主要是与含氧官能团结合的有机钠，占总钠的 28%，不溶钠的含量很少。

chinaXiv:201711.00633v1

2.1 煤中钠在热解过程中的迁移规律

2.1.1 原煤中的钠在热解过程中的迁移规律

图2考察了500~900℃热解条件下原煤中钠的挥发规律，可以看出在这一温度范围内，原煤中钠的挥发率随温度变化不大。而Quyn[9]等人的研究表明，随着温度升高钠的挥发率呈上升趋势。本次实验中钠挥发率的不同，可能是煤中钠的存在形式不同，也有可能是反应器不同的原因。

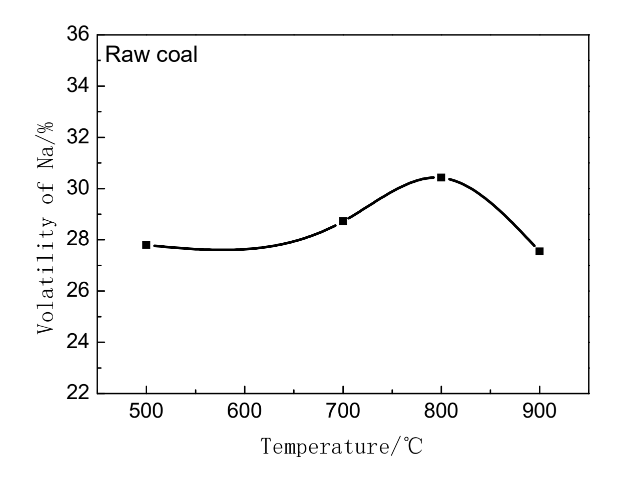


图2 原煤中钠的挥发性随热解温度的变化

Fig2 Volatility of the sodium in raw coal at different pyrolysis temperatures

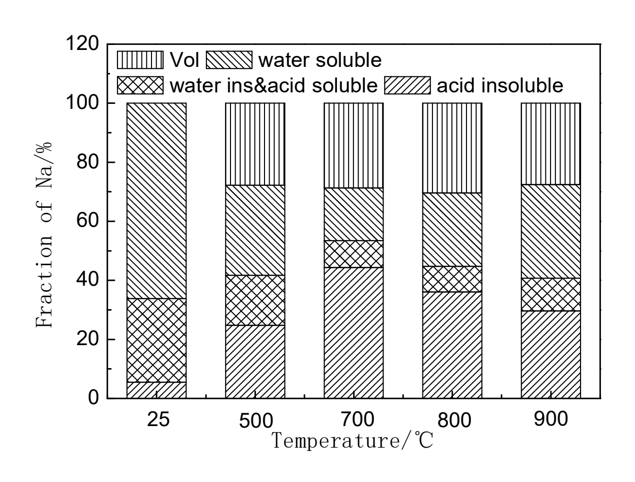


图3 原煤中钠的形态随热解温度的变化

Fig3 Changes of the existing forms of sodium in raw coal at different pyrolysis temperatures

由图3可以看出，热解后水溶钠比例由原煤中的66%降低至约30%，同时酸溶钠的比例也有一定的减少，但不溶钠由实验前的5%增加至实验后的40%。这说明在热解过程中不仅发生了钠的挥发同时可溶钠向不溶钠转变，由图3的实验结果看，更倾向于水溶钠与不溶钠之间的转化，但是他们之间的转化是直接进行的还是经历了有机化的过程，具体的转变路径有待进一步研究。

2.1.2 水洗煤中的钠在热解过程中的迁移规律

水洗煤中83%的钠为酸溶钠，其余17%是不溶钠。比较水洗煤与原煤热解过程中钠的挥发规律可以看出，水洗煤热解过程中钠的挥发规律与原煤有很大的差别，低温热解条件下水洗煤中钠的挥发率远远高于原煤，如图4所示，水洗煤在温度低于700℃时有70%的钠从煤中释放出来，这主要与有机钠的分解有关，钠以钠原子和轻羧基化合物的的形式释放[6,8]，当温度超过700℃后钠的挥发率大幅度降低，此时钠在煤中的存在形态可能发生了变化。

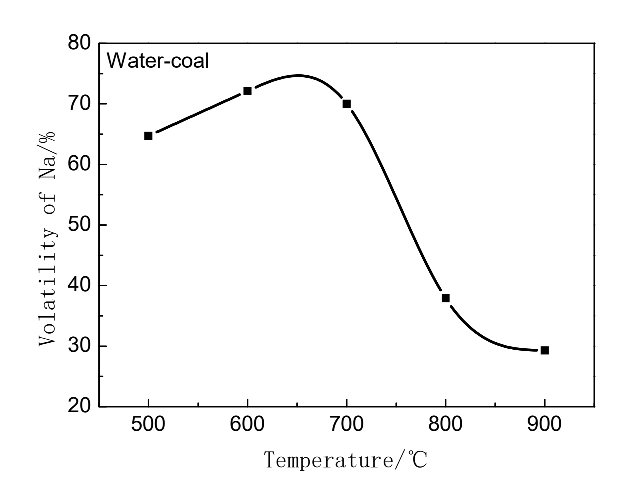


图4 水洗煤中钠的挥发性随热解温度的变化

Fig4 Volatility of the sodium in water washed coal at different pyrolysis temperatures

图5的结果证实了上述猜测，水洗煤热解后剩余钠主要以不溶钠的形式存在，煤焦中不溶钠的比例达到了50%以上。这充分说明了在热解过程中有部分酸溶钠转化为不溶钠，且高温条件下这种转化更明显。

chinaXiv:201711.00633v1

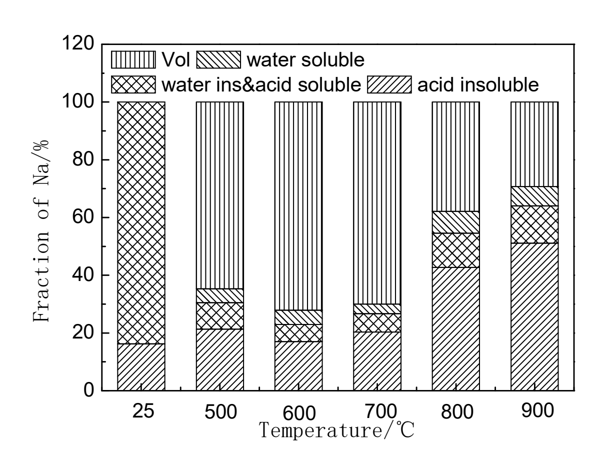


图 5 水洗煤中钠的形态随热解温度的变化

Fig5 Changes of the existing forms of sodium in water washed coal at different pyrolysis temperatures

2. 1. 3 酸洗煤中的钠在热解过程中的迁移规律

酸洗煤中钠主要以不溶钠的形式存在，图 6 为酸洗煤中钠的挥发率随热解温度的变化，如图 6 所示，酸洗煤在热解过程中仍会有部分钠释放出来，且总的趋势是温度越高钠释放的越多，在 800℃，有 60%的钠从酸洗煤中挥发出来。煤中不溶钠主要是硅铝酸盐等物质[5]，Wei Xiaofang 等[11]认为热解后煤焦中的稳定形态的钠主要是硅铝酸盐无机钠以及与煤焦基体结合稳定的有机钠。其中硅铝酸盐不溶于盐酸、熔点高，纯物质在低温下很难释放，而与煤焦基体结合的钠在温度升高时可能重新释放出来。因此在酸洗煤的热解过程中与煤焦基体结合的部分钠又重新释放出来。

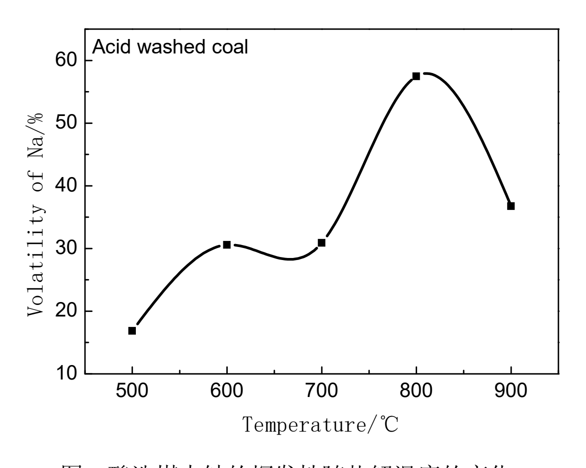


图 6 酸洗煤中钠的挥发性随热解温度的变化

Fig6 Volatility of the sodium in acid washed coal at different pyrolysis temperatures

图 7 为酸洗煤中钠的形态随热解温度的变化，从图中可以明显看出热解前后酸溶钠和不溶钠比例发生了很大的变化，煤中酸溶钠比例降低，不溶钠与挥发钠逐渐增加。这也充分说明了热解过程中不同形态钠之间是相互转化的。

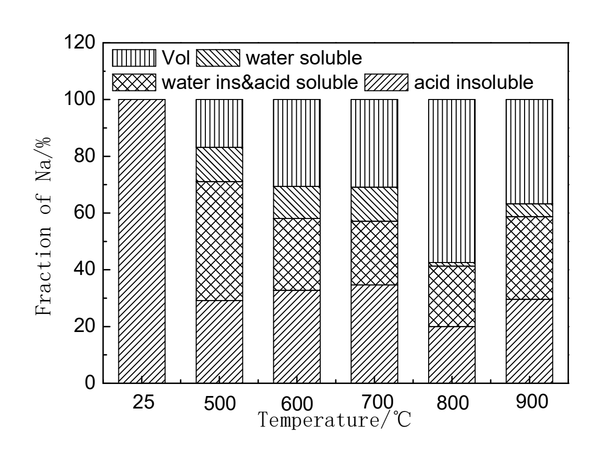


图 7 酸洗煤中钠的形态随热解温度的变化

Fig7 Changes of the existing forms of sodium in acid washed coal at different pyrolysis temperatures

2. 1. 4 钠在热解过程中的形态变化及释放特性

以上实验结果表明，原煤和水洗煤热解过程中钠是由可溶态向不溶态转化，而在酸洗煤的热解过程中钠由不溶态向可溶态转化，他们的转化趋势恰好相反。造成上述转化规律不同的原因有热解温度、钠的存在形态及含量等，具体的影响因素有待进一步的研究。

图 8 为原煤、水洗煤、酸洗煤热解过程中各自钠的绝对释放量。

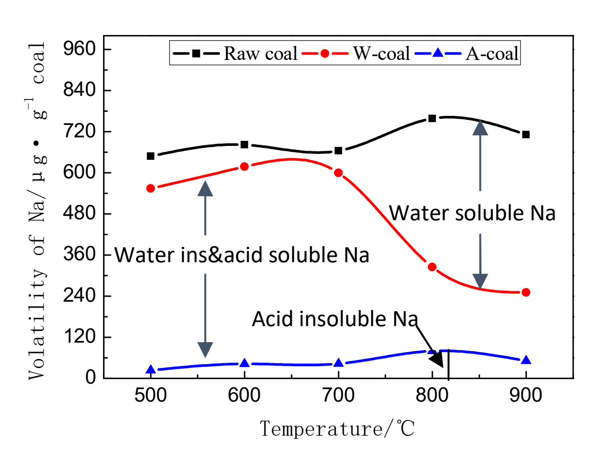


图 8 不同煤样热解钠的绝对释放量

Fig8 Absolutely volatility of the sodium in treated coals at different pyrolysis temperatures

chinaXiv:201711.00633v1

图 8 所示，原煤与水洗煤在热解温度范围内钠的释放量变化不大，但水洗煤钠的挥发量在高温快速减少。原因如下，低温时钠的挥发主要是轻有机钠，如羧酸钠的释放，Schafer[7]和 Quyn[9]认为,在温度低于 600℃时,醋酸钠的生成对钠的释放有重要作用，反应如下：

CM-CH2-COO-Na→CM+CH3-COO-Na (1)

CM-COO-Na→CM-Na+CO2 (2)

CM 为碳链

随着温度升高热解产生的挥发分裂解产生自由基，同时与煤焦基体结合的钠以钠原子的形式释放出来，此时自由基与释放的钠相结合挥发出来，随着温度的进一步升高，水溶态的氯化钠、硫酸钠等通过整体挥发的形式释放，而此时的有机钠与煤焦基体的结合已基本达到稳定。

在热解过程中不溶钠含量升高则可能是由于以下原因：首先是有机钠的稳定化，如反应 2，随着温度的升高含氧官能团的减少，钠与煤焦基体的结合更稳定，同时在热解过程中也会发生水溶钠盐如硫酸钠等与二氧化硅反应形成硅铝酸盐[2]。

Na2SO4+3SiO2→Na2O·3SiO2+SO2+1/2O2 (3)

Na2O·3SiO2+Al2O3→Na2O·Al2O3·2SiO2+SiO2 (4)

上述结果充分说明了在煤的热解过程中钠的不同形态之间发生转化。但温度及煤中不同存在形态钠的含量对这一转化有重要的影响。

3 结论

本研究采用逐级萃取和固定床热解实验考察准东煤热解过程中钠的迁移转化规律。结果表明准东煤中的钠主要是以水溶钠的形式存在，占总钠的 60-70%，酸溶钠及不溶钠的含量较少。热解温度低于 700℃时，有机钠的分解释放是钠挥发的主要原因。在准东原煤热解过程中，不同形态的钠之间相互转化，温度较高时原煤、水洗煤中可溶钠与煤中的二氧化硅等发生反应生成不溶钠，使不溶钠含量增加。同时温度、钠的存在形态及含量等因素对钠的转化也有一定的影响，有待进一步的研究。

参考文献

[1] BP Statistical review of World Energy, 2013

[2] 申文琴，熊利红．热煤气中碱金属蒸汽的形成及清除方法[J]．煤气与热力, 1998, 18(6): 3-5

Shen W Q, Xiong, L H. Formation and removal of gaseous alkali metal of hot gas. Gas Heat 2002, 18, 3–5

[3] 汉春利,张军,刘坤磊等.煤中钠存在形式的研究[J].燃料化学学报, 1999,27(6): 575-578.

HAN Chunli, ZHANG Jun, LIU Kunlei et al. Modes of occurrence of sodium in coals [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999,27 (6): 575-578

[4] Spiro C L, Wong J, Lytle F W, et al. Forms of potassium in coal and its combustion products [J]. Fuel, 1986, 65(3): 327-336

[5] Benson S A, Holm P L. Comparison of inorganics in three low-rank coals [J]. Industrial & engineering chemistry product research and development, 1985, 24(1): 145-149

[6] 卫小芳，刘铁峰，黄戒介，等．澳大利亚高盐煤中钠在热解过程中的形态变迁[J]．燃料化学学报，2010，38(2): 144-148

WEI Xiaofang, LIU Tiefeng, HUANG Jiejie, et al. Transformation of Na in an Australian high sodium coal during pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010,38 (2): 144-148

[7] H.N.S. Schafer R A. Durie (Ed.).The science of Victorian brown coal, Butterworth-Heinemann, Oxford (1991) Chapter 7

[8] Sathe C, Hayashi J, Li C Z, et al. Release of alkali and alkaline earth metallic species during rapid pyrolysis of a Victorian brown coal at elevated pressures [J]. Fuel, 2003, 82(12): 1491-1497

[9] Quyn D M, Wu H, Li C Z. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part I. Volatilisation of Na and Cl from a set of NaCl-loaded samples [J]. Fuel, 2002, 81(2): 143-149

[10] Liu H, Zhang Q, Hu H, et al. Influence of residual moisture on deep dewatered sludge pyrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(3): 1253-1261

[11] Wei X, Huang J, Liu T, et al. Transformation of alkali metals during pyrolysis and gasification of a lignite [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(3): 1840-1844